

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 11130594
PUBLICATION DATE : 18-05-99

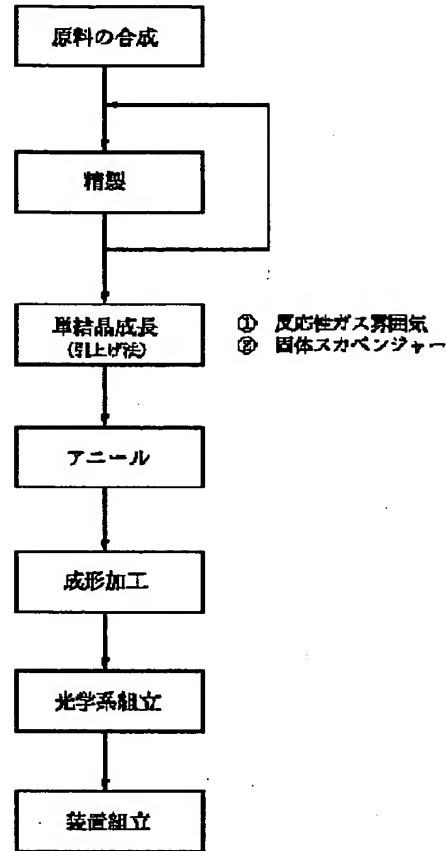
APPLICATION DATE : 24-10-97
APPLICATION NUMBER : 09293051

APPLICANT : CANON INC;

INVENTOR : OOBA TEN;

INT.CL. : C30B 29/12 G02B 1/02

TITLE : PRODUCTION OF FLUORIDE
CRYSTAL, FLUORIDE CRYSTAL AND
OPTICAL PART



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a fluoride crystal excellent in optical characteristics capable of completely removing water content in a raw material and an oven before melting of the raw material by using a reactive gas or solid scavenger and decreasing dislocation density of crystal and improving transmission characteristics as a result and provide a method for producing the fluoride crystal and obtain an optical part.

SOLUTION: This method for producing fluoride crystal comprises successively carrying out a step for charging a fluoride raw material into a growing furnace, a step for raising the fluoride raw material to a temperature lower by 50-200°C than the melting point, a step for melting the fluoride raw material in an inert gas atmosphere, a step for growing crystal by immersing seed crystal in a melt and then pulling up the crystal. In the production method, heating is preferably carried out at 100-300°C in a vacuum atmosphere or inert gas atmosphere before raising the temperature of the crystal.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-130594

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月18日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 3 0 B 29/12

C 3 0 B 29/12

G 0 2 B 1/02

G 0 2 B 1/02

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平9-293051

(22) 出願日 平成9年(1997)10月24日

(71) 出願人 591111112

株式会社オプトロン

茨城県取手市白山7丁目5番16号

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 大場 点

茨城県取手市白山7丁目5番16号株式会社

オプトロン内

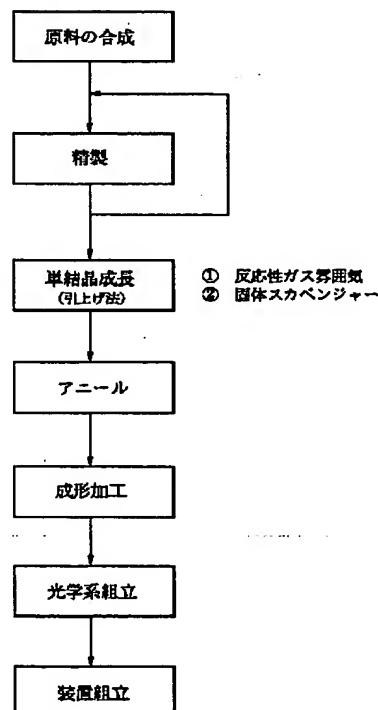
(74) 代理人 弁理士 福森 久夫

(54) 【発明の名称】 フッ化物結晶の製造方法およびフッ化物結晶ならびに光学部品

(57) 【要約】

【課題】 反応性ガスまたは固体スカベンジャーを用いることによって、原料融解前に原料および炉内の水分を完全に除去し、その結果として結晶の転位密度を縮小し透過特性を向上させることのできる、光学特性に優れたフッ化物結晶およびその製造方法ならびに光学部品を提供すること。

【解決手段】 フッ化物原料を成長炉に装入する工程、装入後、反応ガス雰囲気において融点から50～200℃下の温度に昇温する工程、不活性ガス雰囲気中において該フッ化物原料を溶解する工程、種結晶を融液に浸した後引き上げることにより結晶成長させる工程、を順に行うことを特徴とする。特に、昇温する前に、真空雰囲気または不活性ガス雰囲気において100～300℃の温度で加熱を行う。



BEST AVAILABLE COPY

1気圧未満では原料溶解時に多量の原料が気化してしまうためである。

【0030】反応性ガスとしては、四フッ化メタン(CF_4)、三フッ化メタン(CHF_3)、二フッ化メタン(CH_2F_2)、六フッ化エタン(C_2F_6)、八フッ化プロパン(C_3F_8)あることが望ましい。

【0031】また、本発明は、原料中の不純物、特に酸化物を除去するために反応性ガスを用いるが、反応性ガスはフッ化水素系ガスとしては HF 、あるいは F_2 、 N_2 、 SF_6 、 XeF_2 、 BF_3 およびフッ化炭素系ガスが挙げられる。とりわけフッ化炭素系ガスは原料と反応した後、除去しやすいため好ましく用いることができる。

【0032】反応性ガスを導入後、温度をゆっくりと上げ、好ましくは融点から $50\sim 200^\circ\text{C}$ 以下の温度で不活性ガスを $50\text{cc}/\text{min}$ 以上 $500\text{cc}/\text{min}$ 以下で流入し、炉内圧を約1気圧に保ち、炉内雰囲気ガスを徐々に不活性ガス雰囲気へと置換する。

【0033】ここで、融点から $50\sim 200^\circ\text{C}$ 以下の温度までを反応性ガス雰囲気とするのは、 200°C 以下の温度未満では、酸化物の反応が不十分であり、 50°C 下の温度を超えると反応性ガスが原料中に残留し、結晶の透光性が低下するからである。より好ましくは融点から $75\sim 175^\circ\text{C}$ 下、さらに好ましくは融点から $100\sim 150^\circ\text{C}$ 下である。

【0034】さらに加熱を続け、フッ化物原料を完全に融解する。その後、種結晶9を融液に浸し、引き上げ軸10により徐々に種結晶9を引き上げることによって単結晶を成長させる。引き上げ速度は1時間あたり $0.1\sim 5.0\text{mm}$ が好ましい。

【0035】(単結晶成長工程—団体スカベンジャーを使用する場合)精製したフッ化物原料と固体スカベンジャーとを図4に示す成長炉のルツボ4内に装入する。

【0036】固体スカベンジャーの添加量は、フッ化物原料の $0.001\text{mol}\sim 1\%$ 以上、 $0.01\text{mol}\sim 1\%$ 以下が望ましい。 0.001mol 未満では酸化物除去が困難であり、 0.01mol を超えると固体スカベンジャーが多量に結晶中に取り込まれる。また、固体スカベンジャーの量は $0.001\sim 0.005\text{mol}$ がより望ましく、 $0.001\sim 0.003\text{mol}$ がさらに望ましい。

【0037】固体スカベンジャーとして用いられるフッ化物は、フッ化鉛、フッ化亜鉛、フッ化カドミウム、フッ化マンガン、フッ化ビスマス、フッ化ナトリウム、フッ化リチウムであることが望ましい。

【0038】成長炉のチャンバー1内を真空ポンプ5により真空排気した後、ヒーター3に通電してフッ化物原料を加熱し、特にルツボ4周辺の温度を 100°C 以上 300°C 以下にして数時間保持して、原料表面やルツボなどに吸着している水分を除去する(脱水)。

【0039】その後、 Ar などの不活性ガスを充填して

成長炉のチャンバー1内の圧力を約1気圧にする。

【0040】そして、不活性ガスを $50\text{cc}/\text{min}$ 以上 $500\text{cc}/\text{min}$ 以下で流入し、成長炉のチャンバー1内の圧力を約1気圧に保ち、温度を上げ原料を完全に融解する。その後、種結晶を融液に浸し、徐々に引き上げることによって単結晶を成長させる。引き上げ速度は1時間あたり $0.1\sim 5.0\text{mm}$ が好ましい。

【0041】(アニール工程)続いて、結晶成長したフッ化物単結晶を図5に示すアニール炉で熱処理する。なお、図5において、501はアニール炉のチャンバー、502は断熱材、503はヒーター、504はルツボ、505はフッ化物結晶である。

【0042】このアニール工程では、ルツボ504をフッ化物結晶融点の $400\sim 500^\circ\text{C}$ 以下の温度に加熱する。加熱時間は20時間以上、より好ましくは20～30時間である。

【0043】なお、フッ化マグネシウムのように熱衝撃に対して強度のある結晶は、アニール工程を省略してもかまわない。

【0044】(加工、組立工程)その後は、必要とされる光学物品の形状(凸レンズ、凹レンズ、円盤状、板状等)に整形する。又、必要に応じて、反射防止膜をフッ化物結晶の光学物品裏面に設けるとよい。反射防止膜としては、フッ化マグネシウムや酸化アルミニウム、酸化タンタルが好適に用いられ、これらは抵抗加熱による蒸着や電子ビーム蒸着やスパッタリングなどで形成できる。本発明により得られた光学物品は水をほとんど含まない為に反射防止膜の密着性も優れたものとなる。

【0045】こうして得られたレンズや窓材は、各種レーザーの光学系などに非常に有用となる。また、成長過程で不純物をドーピングすることによって、機能性光学素子をつくることも可能となる。

【0046】

【実施例】以下に実施例をあげて本発明をより詳細に説明する。

【0047】(実施例1)合成フッ化カルシウム原料に、スカベンジャーとしてフッ化亜鉛をフッ化カルシウムに対して $0.1\text{mol}\sim 1\%$ 程度添加して混合した。次いで、この混合物を図3に示す精製炉のルツボに入れて 1360°C に加熱して原料を溶融した後、ルツボを降下させて徐冷し、原料を結晶化させた。ルツボ上部にあたる結晶化したフッ化カルシウムの上部を厚さ 1mm 除去した。

【0048】次に、上記結晶ブロックを、図4に示す単結晶引き上げ炉用ルツボに入れた。炉内を真空排気して、ルツボを加熱した。真空圧を $6\times 10^{-4}\text{Torr}$ 、温度を 200°C にして5時間保持した後、四フッ化メタンを 0.2 気圧炉内に注入した。さらに Ar を注入し、全体の圧力が1気圧になるようにした。そして、ルツボの温度をゆっくりと 800°C まで上げた。その時点から

BEST AVAILABLE COPY

Arを500cc/minの流量にて炉内に流通させ、炉内雰囲気徐徐にAr雰囲気へと置換した。その時の炉内圧は1気圧になるように調節した。

【0049】さらに加熱を続け、温度を1380℃まで上げて原料を完全に融解した。ルツボと種結晶とを回転させ、種結晶をゆっくりと降下し、融液面に接触させた。覗き窓から観察しながらヒーターの出力を調節し、種結晶を5mm/hの速度で上昇させ単結晶を成長させた。

【0050】次にアニール炉のルツボに成長させたフッ化カルシウム単結晶と、0.1重量%のフッ化亜鉛を入れた。炉内を排気してルツボの温度を室温から900℃に速度100℃/hで上昇させた後、20時間900℃に保持した。そして、6℃/hの速度で温度を下げ、室温まで冷却した。

【0051】こうして得られたフッ化カルシウム単結晶を切断、研磨して10mm厚の円盤とし、透過スペクトルと転位密度を測定した。その一部を表1及び図1に示す。

【0052】なお、転位密度は、希釈した硝酸に試料を浸して表面をエッチングし、その際に生じたエッチピットを計数して測定した。

【0053】測定結果を表1および図1に示す。

【0054】(実施例2)高純度合成フッ化カルシウム原料に、スカベンジャーとしてフッ化亜鉛をフッ化カルシウムに対して0.1mol%程度添加して混合した。次いで、この混合物を図3に示す精製炉のルツボに入れて1360℃に加熱して原料を溶解した後、ルツボを降下させて徐冷し、原料を結晶化させた。ルツボ上部にあたる結晶化したフッ化カルシウムの上部を厚さ1mm除

去した。

【0055】次に、上記結晶ブロックを、図4に示す単結晶引き上げ炉のルツボにスカベンジャーとともに入れた。スカベンジャーは、フッ化亜鉛をフッ化カルシウム結晶ブロックに対して0.01mol%の量を添加した。炉内を真空排気して、ルツボを加熱した。真空度を 6×10^{-4} Torr、温度を200℃にして5時間保持した後、Arを注入し、全体の圧力が1気圧となるようにした。さらに加熱を続け、温度を1380℃まで上げて原料を完全に融解した。ルツボと種結晶とを回転させ、種結晶をゆっくりと降下し、融液面に接触させた。覗き窓から観察しながらヒーターの出力を調節し、種結晶を5mm/hの速度で上昇させ単結晶を成長させた。

【0056】次にアニール炉のルツボに成長させたフッ化カルシウム単結晶と、0.1重量%のフッ化亜鉛を入れた。炉内を排気してルツボの温度を室温から900℃に速度100℃/hで上昇させた後、20時間900℃に保持した。そして、6℃/hの速度で温度を下げ、室温まで冷却した。

【0057】こうして得られたフッ化カルシウム単結晶の透過スペクトルと転位密度は、実施例1の場合と同様であった。

【0058】(比較例1)成長法としてブリッジマン法を用いた以外は、実施例1および2と同じ原料を用いて、実施例2と同様にしてフッ化カルシウム単結晶を製作した。得られた結晶の透過率は実施例1および2よりも悪化し、転位密度は著しく大きいことが分かった。

【0059】

【表1】

	135nmでの透過率	転位密度 (cm^{-2})
実施例1	80%	$<1 \times 10^4$
実施例2	80%	$<1 \times 10^4$
比較例1	60%	2×10^5

(実施例3)本例では脱水時の加熱温度を温度を各種変化させて調べた。その結果を表2に示す。

【0060】その結果、加熱温度を好適な温度に設定することで高い透過率と低い転位密度を有する結晶を製造

することができることがわかった。

【0061】

【表2】

脱水時の加熱温度	135nmでの透過率	転位密度 (cm^{-2})
80℃	40%	2×10^5
200℃	80%	$<1 \times 10^4$
400℃	60%	2×10^5

(実施例4)本例では、固体スカベンジャーの添加量の影響を調べた。その結果を表3に示す。その結果、固体

スカベンジャーの添加量を好適な添加量に設定することで高い透過率と低い転位密度を有する結晶を製造するこ

BEST AVAILABLE COPY

とができることがわかった。

【表3】

【0062】

ZnFの添加量 (mol %)	135nmでの透過率	転位密度 (cm ⁻²)
0.05	40%	2×10^5
0.00	80%	$< 1 \times 10^4$
なし	0%	5×10^5

（実施例5）本例では、反応性ガス雰囲気中において加熱する際の温度の影響を調べた。その結果を表4に示す。その結果、好適な温度を設定することで高い透過率と低い転位密度を有する結晶を製造することができるこ

とがわかった。

【0063】

【表4】

反応性ガス雰囲気 中の温度	135nmでの透過率	転位密度 (cm ⁻²)
融点以下300℃	40%	2×10^5
融点以下120℃	80%	$< 1 \times 10^4$
融点：1360℃	0%	5×10^5

【0064】

【発明の効果】本発明によれば、光学特性に優れ転位密度の少ないフッ化物結晶を提供することができる。その結果、安定性、信頼性の高いレーザー用光学部品や、種々の光学素子を提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例および比較例における結果を示すグラフである。

【図2】光学部品製造までの工程を示すフローチャート図である。

【図3】フッ化物原料の精製炉を示す断面図である。

【図4】単結晶成長炉を示す断面図である。

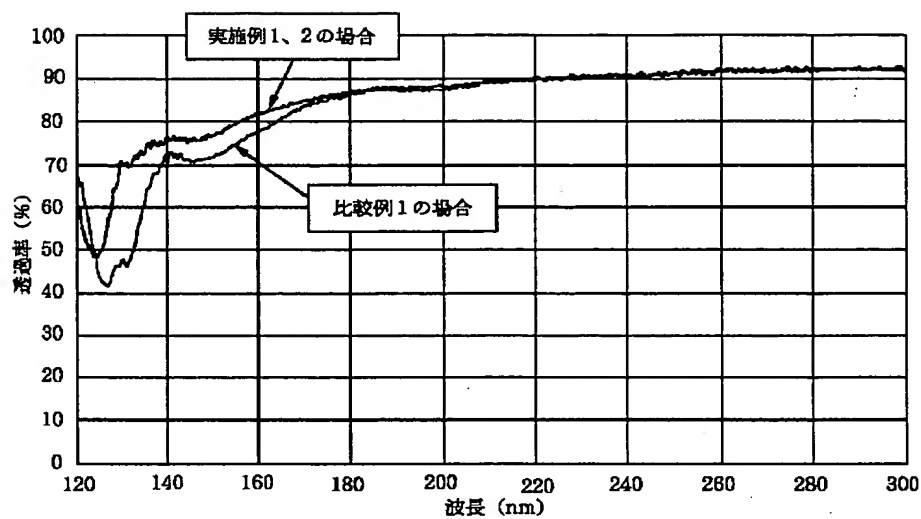
【図5】アニール炉を示す断面図である。

【符号の説明】

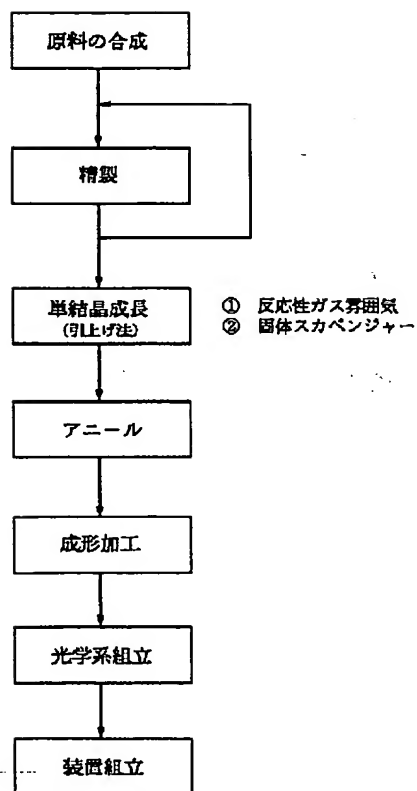
- 1 成長炉のチャンバー、
- 2 保温筒、
- 3 ヒーター、
- 4 ルツボ、
- 5 真空ポンプ、

- 6a 反応性ガス源、
- 6b 不活性ガス源、
- 7 原料融液（フッ化物原料）、
- 8 結晶、
- 9 種結晶、
- 10 引き上げ軸、
- 11 覗き窓、
- 12 排気口、
- 13a, 13b バルブ、
- 301 精製炉のチャンバー、
- 302 断熱材、
- 303 ヒーター、
- 304 ルツボ、
- 305 フッ化物原料、
- 501 アニール炉のチャンバー、
- 502 断熱材、
- 503 ヒーター、
- 504 ルツボ、
- 505 フッ化物結晶。

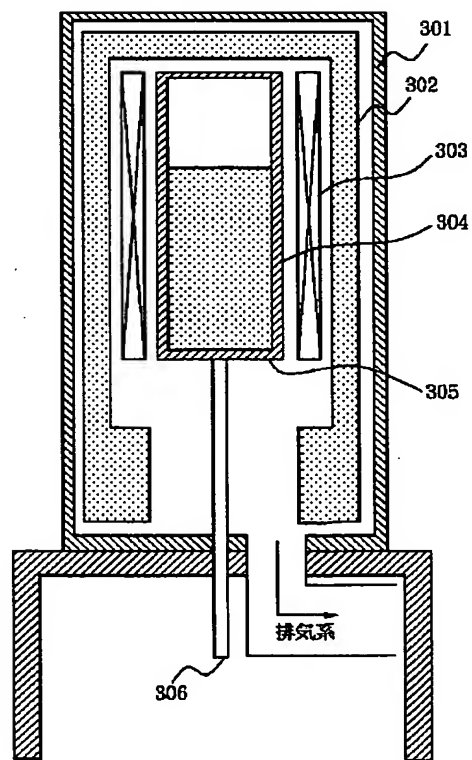
【図1】



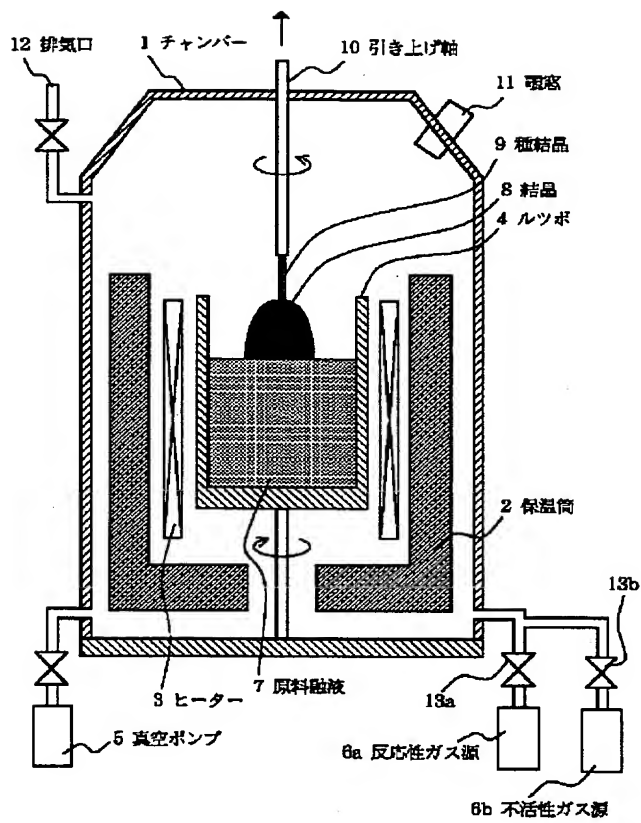
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

